



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 195 17 068 A 1**

21 Aktenzeichen: 195 17 068.7
22 Anmeldetag: 10. 5. 95
43 Offenlegungstag: 14. 11. 96

51 Int. Cl.⁶:
C 08 J 7/04
C 08 J 5/18
C 08 J 5/12
B 05 D 1/36
B 32 B 27/00
B 32 B 31/12
B 29 C 63/02
// C 08 L 23:02,75:04,
B 32 B 27/32,27/40,
27/08,15/08,7/06,
7/12,B 05 D 7/04,7/16,
3/00,B 29 K 23:00,
75:00,B 29 L 31:30

DE 195 17 068 A 1

71 Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE
74 Vertreter:
U. Fitzner und Kollegen, 40878 Ratingen

72 Erfinder:
Kiriazis, Leonidas, Dr., 48151 Münster, DE; Wegner,
Egon, Dr., 48143 Münster, DE

54 Mit mehreren Schichten beschichtete Folien und deren Verwendung im Automobilbau

57 Die vorliegende Erfindung betrifft mit mehreren Schichten beschichtete Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß
A) die Oberfläche einer Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm gegebenenfalls mit einer Füllerszusammensetzung lackiert ist,
B) die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert ist, und
C) die pigmentierte Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert ist.

DE 195 17 068 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft mit mehreren Schichten beschichtete Folien, ein Verfahren zur Herstellung dieser Folien und die Verwendung der Folien im Automobilbau.

In der EP-A-374 551 werden beschichtete Substrate offenbart, die zur Herstellung von Anbauteilen für Automobilkarosserien geeignet sind. Die in der EP-A-374 551 beschriebenen beschichteten Substrate bestehen aus Metallblechen, die mit mindestens einer Lackschicht lackiert sind oder aus Verbundwerkstoffen, deren Oberflächenschicht aus den lackierten Metallblechen besteht.

Aus der P 4424290.9 sind mit mehreren Schichten beschichtete Substrate bekannt. Diese werden verformt und ggf. mit Hilfe von weiteren Materialien weiterverarbeitet. Auf diese Weise können Anbauteile für Fahrzeugkarosserien hergestellt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, mit mehreren Schichten beschichtete Folien bereitzustellen, die auf die Formteilrohlinge aufbringbar sind, die gegenüber den in der EP-A-374 551 offenbarten beschichteten Substraten verbesserte Eigenschaften aufweisen, bei deren Herstellung nur geringe Mengen an Lösemitteln emittiert werden und eine einfache Qualitätsüberwachung möglich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von mit mehreren Schichten beschichteten Folien gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß A die Oberfläche einer Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm gegebenenfalls mit einer Füllerszusammensetzung lackiert ist,

B die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht lackiert ist,

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert ist.

Auf die Klarlackschicht und/oder die pigmentierte Lackschicht und/oder die nicht lackierte Seite der Trägerfolie ist ggf. eine abziehbare Folie aufgetragen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer mit mehreren Schichten beschichteten Folie, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

A die Oberfläche einer Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm gegebenenfalls mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerszusammensetzung lackiert ist,

B die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht lackiert ist,

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert ist und

D die auf die Oberfläche der Kunststoffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden, wobei die Aushärtung der in Stufe A aufgetragenen Füllerschicht vor dem Überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht und die Aushärtung der in Stufe B aufgetragenen pigmentierten Lackschicht vor dem Überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt werden kann. Ggf. kann nach Stufe C oder D eine abziehbare Schutzfolie aufgetragen werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten Folien zur Beschichtung von Formteilen zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, vorzugsweise Automobilkarosserien sowie zur Herstellung von An-

bauteilen für Fahrzeugkarosserien. Deshalb werden erfindungsgemäß vorzugsweise für Automobilkarosserien geeignete Füllerszusammensetzungen und Lacke eingesetzt, die eine gute Flexibilität besitzen, d. h. die ausgehärteten Beschichtungssysteme weisen T-Bend-Werte $\leq 3,0$, vorzugsweise $\leq 2,0$, besonders bevorzugt $\leq 1,0$ auf. Ebenso sind die erfindungsgemäßen Folien für Haushaltsgeräte, vorzugsweise Kühlschränke, Wasch- und Geschirrspülmaschinen einsetzbar.

Die mit den erfindungsgemäßen Folien beschichteten Karosserien zeichnen sich durch eine sehr hohe Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion aus. Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen beschichteten Folien bestehen darin, daß sie auf Anlagen mit einem geringen Raumbedarf herstellbar sind, daß bei der Beschichtung von Formteilrohlingen mit den erfindungsgemäßen, lackierten Kunststoffolien nur sehr geringe Mengen an organischen Lösemitteln emittiert werden und daß die Qualitätsüberwachung schon bei der lackierten Kunststoffolie einsetzen kann. Hingegen kann beim konventionellen Lackieren von Metallblechen die Qualität der Beschichtung erst nach Applikation der Lackschichten auf das Substrat beurteilt werden, so daß im Falle von Qualitätsmängeln das lackierte Substrat als Ganzes verworfen werden muß.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Folien kann in Stufe A eine Folie aus einem Polyolefin, einem Polyamid, einem Polyurethan, einem Polyester, einem Polyacrylat, einem Polycarbonat oder einer Mischung aus unterschiedlichen polymeren Stoffen eingesetzt werden. Die in Stufe A eingesetzte Kunststoffolie weist eine Dicke von 10–500, vorzugsweise 20–250 µm auf und kann Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten.

Entsprechende Materialien sind auch als abziehbare Folie einsetzbar.

Sofern die Kunststoffolie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien Verwendung finden und daher zusätzlich mit einer Füllerszusammensetzung lackiert werden soll, werden vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllerszusammensetzungen verwendet. Allerdings ist ebenso wie bei den o.g. Lacken eine ausreichende Flexibilität für das Zusammenrollen erforderlich. Diese kann über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

Bei der konventionellen Lackierung von Automobilkarosserien wird die mittels Elektrotauchlackierung aufgebraachte Grundierung mit einer Füllerszusammensetzung überlackiert. Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen zwei Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten der Elektrotauchgrundierung ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Füllerszusammensetzungen zur Herstellung von Füllerschichten bei der Automobilkarosserielackierung sind in großer Vielzahl bekannt und brauchen daher hier im Detail nicht weiter beschrieben zu werden. Füllerszusammensetzungen bestehen im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z. B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmittel. Die einsetzbaren Füllerszusammensetzungen können als Bindemittel beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten.

Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerszusammensetzungen Aminoplastharze, wie z. B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten.

Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füll-
 llerzusammensetzungen enthalten sein können, werden
 Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß ge-
 nannt. Als Füllstoffe können die Füll-
 llerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthal-
 ten.

Die mit den erfindungsgemäßen Folien beschichteten
 Substrate, insbesondere Fahrzeugkarosserien, weisen
 überraschenderweise auch dann eine gute Resistenz ge-
 genüber Steinschlag auf, wenn in Stufe A keine Füll-
 llerzusammensetzung aufgebracht wird.

Auf die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. auf die
 nach Durchführung der Stufe A erhaltene Füllerschicht
 wird entweder mindestens eine pigmentierte Decklack-
 schicht oder eine sogenannte Basecoat-Clearcoat-
 Lackierung, die aus einer pigmentierten Basislack-
 schicht und einer überlackierten transparenten Lack-
 schicht besteht, aufgebracht.

In Stufe B kann jeder für die konventionelle Lackie-
 rung von Automobilkarosserien geeignete Decklack
 bzw. Basislack verwendet werden, sofern er die für die
 erfindungsgemäßen Zwecke ausreichende Flexibilität
 besitzt. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut be-
 kannt.

Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Binde-
 mittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment
 oder eine Mischung aus Pigmenten. Der in Stufe B ein-
 gesetzte Decklack bzw. Basislack kann als Bindemittel
 beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz
 oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus sol-
 chen Bindemitteln enthalten. Als Vernetzungsmittel
 kann der Decklack bzw. Basislack ein Aminoplastharz,
 ein Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthal-
 tendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen
 Vernetzungsmitteln enthalten. Als Beispiele für Pigmen-
 te, die in der in Stufe B aufgetragenen pigmentierten
 Decklackschicht bzw. Basislackschicht enthalten sein
 können, werden Titandioxid, Phthalocyaninpigmente,
 Ruß, Eisenoxidpigmente, Aluminiumplättchenpigmente
 und Perlglanzpigmente genannt.

Wenn die erfindungsgemäßen beschichteten Substra-
 te mit einer Basecoat-Clearcoat-Lackierung versehen
 werden sollen, wird in Stufe C auf die in Stufe B appli-
 zierte Lackschicht eine transparente Lackschicht aufge-
 tragen. Auch hier können alle für die konventionelle
 Automobillackierung einsetzbaren transparenten
 Lacke mit einer für die Zwecke der Erfindung ausrei-
 chenden Flexibilität eingesetzt werden. Es können auch
 Pulverklarlacke verwendet werden. Auch die in Stufe C
 aufgetragenen transparenten Lacke bestehen aus einem
 Bindemittel, einem Vernetzungsmittel und weiteren üb-
 lichen Additiven. Derartige Lacke sind in großer Aus-
 wahl im Handel erhältlich und dem Fachmann gut be-
 kannt. Sie brauchen daher an dieser Stelle nicht näher
 beschrieben zu werden.

In Stufe D wird die auf die Oberfläche der Kunststoff-
 folie aufgetragene Lackschicht bzw. werden die auf die
 Oberfläche der Kunststoffolie aufgetragene Lack-
 schichten ausgehärtet, wobei die Aushärtung der in Stufe
 A aufgetragenen Füllerschicht vor dem Überlackie-
 ren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht und
 die Aushärtung der in Stufe B aufgetragenen pigmen-
 tierten Basislackschicht vor dem Überlackieren mit dem
 transparenten Lack durchgeführt werden kann. Es ist
 auch möglich, die in Stufe A aufgetragene Füllerschicht
 in nicht-ausgehärtetem Zustand mit einer Basislack-
 schicht überzulackieren und sodann vor dem Auftragen
 der transparenten Lackschicht Füll- und Basislack-

schicht gemeinsam auszuhärten. Die Aushärtung der
 Lackschichten erfolgt üblicherweise durch Erhitzen auf
 Temperaturen von 60 bis 230°C. Dabei kommt es zu
 einer Reaktion zwischen den in den Lacken enthaltenen
 Bindemitteln und Vernetzungsmitteln, und es werden
 dreidimensionale polymere Netzwerke gebildet, die der
 Lackoberfläche eine besonders hohe Resistenz gegen-
 über mechanischen oder chemischen Angriffen verlei-
 hen.

Die Applikation der Lackschichten kann beispielswei-
 se durch Spritzen, Walzen oder Rakeln erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Folien lassen sich zusam-
 menrollen. Daher können die Produkte in Form von
 Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem
 Grunde müssen die erfindungsgemäß verwendeten
 Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexi-
 bilität aufweisen.

Die Folien können im Prinzip auf alle Formteilrohlin-
 ge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von
 Fahrzeugkarosserien sowie zur Herstellung von Anbau-
 teilen für Fahrzeugkarosserien geeignet sind, aufge-
 bracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vor-
 behandelte Metallbleche aufgebracht. Diese können
 beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chro-
 matierung vorbehandelt sein.

Die wie oben beschrieben hergestellten lackierten
 Kunststoffolien können auf die Oberfläche eines Form-
 teilrohlings, d. h. vorzugsweise noch nicht verformte
 Metallbleche, laminiert werden. Hierbei kann zunächst
 die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert,
 anschließend verformt und schließlich lackiert werden.

Die Anforderungen an die Flexibilität der eingesetz-
 ten Lacke müssen folglich auch an den beschriebenen
 Applikationsverfahren ausgerichtet werden. Insbeson-
 dere müssen sie auch bei Verformungen der Bleche eine
 gute Stabilität aufweisen.

Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann
 auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine
 Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die
 haftungsvermittelnde Gruppen, wie z. B. Urethangrup-
 pen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen auf-
 weisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem
 haftungsvermittelnden Gruppen aufweisenden Polymer
 mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden
 sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie
 und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch
 Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei
 können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei
 Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kom-
 men.

Das Auflaminieren der lackierten Kunststoffolien
 kann nach allgemein gut bekannten Verfahren erfolgen.
 Beim Auflaminieren von Folien mit haftungsvermittelnden
 Gruppen wird im allgemeinen das Substrat mit der
 Folie derart bedeckt, daß die Haftvermittlerschicht die
 Substratoberfläche berührt. Durch Anwendung von
 Druck und Wärme wird sodann die Folie auf die zu
 beschichtende Oberfläche auflaminiert. Druck und
 Temperatur sind dabei so zu wählen, daß eine feste
 Verbindung zwischen dem Substrat und der Folie ent-
 steht. Bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen
 Klebstoffen wird ähnlich vorgegangen. Wenn flüssige
 Klebstoffe zur Anwendung kommen, wird im allgemei-
 nen so vorgegangen, daß der flüssige Klebstoff auf das
 Substrat appliziert wird und die lackierte Kunststoffolie
 auf das erhitzte, mit dem Klebstoff beschichtete Sub-
 strat auflaminiert wird.

Die Erfindung wird in den folgenden Ausführungsbei-

spielen näher erläutert. Alle Angaben über Prozente und Teile sind als Gewichtsangaben zu verstehen, es sei denn, es wird ausdrücklich etwas anderes angegeben.

Beispiel 1

Eine weißpigmentierte thermoplastische 60 µm dicke Polyurethanfolie (Elastollan® EL 1184A der Firma Elastogran GmbH) wird auf einem Metallblech fixiert und mit einem handelsüblichen weißpigmentierten nichtwäßrigen Decklack lackiert (Trockenfilmdicke: 45–50 µm). Die applizierte Lackschicht wird dann bei 130°C 30 Minuten lang eingebrannt. Die so lackierte Folie wird vom Metallträger abgelöst und bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 50 bar auf ein Karosserieblech (Bonder 2660 OC) kaschiert.

Beispiel 2

Eine weißpigmentierte thermoplastische 60 µm dicke Polyurethanfolie (Elastollan® EL 1184A der Firma Elastogran GmbH) wird auf einem Metallblech fixiert und mit einem handelsüblichen weißpigmentierten nichtwäßrigen Decklack lackiert (Trockenfilmdicke: 15–20 µm). Nach einer Abluftzeit von 10 min wird die weiße Decklackschicht mit einem handelsüblichen Klarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat überlackiert (Trockenfilmdicke 40 bis 50 µm) und anschließend werden beide Lackschichten bei 130°C 30 Minuten lang eingebrannt. Die so lackierte Folie wird vom Metallträger abgelöst und bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 50 bar auf ein Karosserieblech (Bonder 2660 OC) kaschiert.

Prüfung der beschichteten Substrate

Die gemäß Beispiel 1 bis 2 hergestellten beschichteten Substrate zeigten sowohl im VDA Steinschlagtest (2 × 500 g bei 2 bar) als auch im Mercedes Benz-Kugelschußtest ausgezeichnete Resistenzwerte (VDA: Note 1; Kugelschußtest: Rostgrad=0, Abplatzgrad: ≤ 2 mm²). Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit wurden die beschichteten Substrate mit einem ca. 10 cm langen Ritz, dessen Tiefe bis zum Blech reicht, versehen und einer Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50021 unterworfen. Nach 6 Wochen war keine Unterrostung am Ritz feststellbar.

Patentansprüche

1. Mit mehreren Schichten beschichtete Folien, dadurch gekennzeichnet, daß

A die Oberfläche einer Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm, gegebenenfalls mit einer Füllerezusammensetzung lackiert ist,

B die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht lackiert ist, und

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert ist.

2. Beschichtete Substrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß über die transparente Lackschicht eine abziehbare Kunststoffolie geschichtet ist.

3. Beschichtete Substrate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffolie eine thermoplastische Polyolefinfolie oder eine thermoplastische Polyurethanfolie ist.

4. Verfahren zur Herstellung einer mit mehreren Schichten beschichteten Folie, dadurch gekennzeichnet, daß

A die Oberfläche einer Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm, gegebenenfalls mit einer Füllerezusammensetzung lackiert wird,

B die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert wird und

D die auf die Oberfläche der Kunststoffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der Füllerschicht vor dem Überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der pigmentierten Lackschicht vor dem Überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Stufe C eine abziehbare Kunststoffolie aufgetragen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Stufe D eine abziehbare Kunststoffolie aufgetragen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A eine thermoplastische Polyolefinfolie oder eine thermoplastische Polyurethanfolie eingesetzt wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Folien mit gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 beschichteten Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß

A die Oberfläche einer Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm, gegebenenfalls mit einer Füllerezusammensetzung lackiert wird,

B die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

C die pigmentierte Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird,

D die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden,

E die so hergestellte beschichtete Folie auf ein Substrat, vorzugsweise aus Metallblech kaschiert wird und

F aus dem so beschichteten Blech Formteile hergestellt werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Folien mit gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 beschichteten Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß

A eine Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm auf ein Substrat, vorzugsweise aus Metallblech kaschiert wird,

B aus dem so beschichteten Blech Formteile hergestellt werden,

C die Oberfläche der Kunststoffolie ggf. mit einer Füllerezusammensetzung lackiert wird,

D die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

E die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert wird und

F die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden.

12. Verwendung der beschichteten Substrate nach 5
Anspruch 1 bis 3 zur Beschichtung von Fahrzeugkarosserien, vorzugsweise Automobilkarosserien und Haushaltsgeräten, vorzugsweise Kühlschränken, Wasch- und Geschirrspülmaschinen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseit -